

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Young-sin PARK)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: New Application)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: Herewith)	
)	
For: ANODE THIN FILM FOR LITHIUM)	
SECONDARY BATTERY AND)	
PREPARATION METHOD THEREOF)	
)	
)	

jc869 U.S. PTO
10/04/02
01/10/02

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Rep. of Korea Patent Application No. 2001-52111

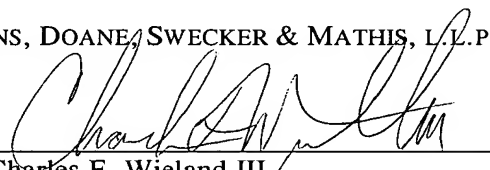
Filed: August 28, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: January 10, 2002

By: 
Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

jc869 U.S. PTO
10/041621
01/10/02

KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2001-52111

Date of Application: 28 August 2001

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

19 October 2001

COMMISSIONER

1020010052111

2001/10/22

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0006

[Filing Date] 2001.08.28

[IPC] H01M

[Title] Anode thin film for Lithium secondary battery and preparation method thereof

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] PARK, Young Sin

[I.D. No.] 700303-1559937

[Zip Code] 442-470

[Address] 225-501 Hwanggol Maeul Byucksan Apt., Youngtong-dong
Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] OH, Joo Yeal

[I.D. No.] 530810-1788016

[Zip Code] 135-230

1020010052111

2001/10/22

[Address] 110-906 Saemteo Maeul Hyundai Apt., Ilwon-dong
Gangnam-gu, Seoul
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] LEE, Sung Man
[I.D. No.] 570527-1067332
[Zip Code] 200-170
[Address] 108-201 Green Town Apt., Toegye-dong
Chuncheon-city, Kangwon-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] PAIK, Hong Koo
[I.D. No.] 521020-1058318
[Zip Code] 135-110
[Address] 95-202 Hyundai Apt., Apgujeong-dong
Gangnam-gu, Seoul
[Nationality] Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.
Attorney Young-pil Lee
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	6 Sheet(s)	6,000 won
[Priority claiming fee]	1 Case(s)	26,000 won
[Examination fee]	9 Claim(s)	397,000 won
[Total]	432,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy



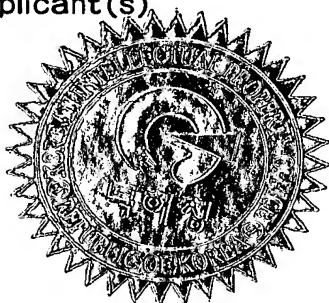
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 52111 호
Application Number PATENT-2001-0052111

출원년월일 : 2001년 08월 28일
Date of Application AUG 28, 2001

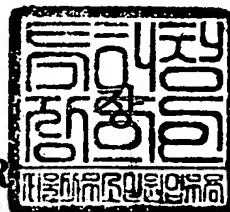
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001 년 10 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0006
【제출일자】	2001.08.28
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	리튬 2차 전지용 음극 박막 및 그 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Anode thin film for Lithium secondary battery and preparation method thereof
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박영신
【성명의 영문표기】	PARK, Young Sin
【주민등록번호】	700303-1559937
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을 벽산아파트 225동 501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오주열
【성명의 영문표기】	OH, Joo Yeal
【주민등록번호】	530810-1788016
【우편번호】	135-230

【주소】 서울특별시 강남구 일원동 샘터마을 현대아파트 110동 906호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 이성만
【성명의 영문표기】 LEE,Sung Man
【주민등록번호】 570527-1067332
【우편번호】 200-170
【주소】 강원도 춘천시 퇴계동 그린타운아파트 108동 201호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 백홍구
【성명의 영문표기】 PAIK,Hong Koo
【주민등록번호】 521020-1058318
【우편번호】 135-110
【주소】 서울특별시 강남구 압구정동 현대아파트 95동 202호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 이영필 (인) 대리인
 이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 6 면 6,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 9 항 397,000 원
【합계】 432,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다. 이 때 상기 음극 활물질 층은 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하며, 그 중에서도 특히 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 크게 향상할 수 있다. 따라서, 이 박막 음극을 채용하면, 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성이 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 6

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 2차 전지용 음극 박막 및 그 제조 방법{Anode thin film for Lithium secondary battery and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에 따른 리튬 주석 합금의 충방전 사이클 전압 곡선도이고,

도 2는 종래기술에 의한 리튬 주석 음극 박막의 사이클 특성을 나타낸 도면이고,

도 3은 본 발명의 음극 박막을 채용하고 있는 리튬 박막 전지의 구조를 나타낸 단면도이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 에 있어서, X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 을 채용한 리튬 2차 전지에 있어서, 사이클 특성을 나타낸 도면이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 을 채용한 리튬 2차 전지에 있어서, (a) 초기 상태, (b) 0.25V 충전 단계, (c) 0.05V 충전 단계, (d) 1.2V 방전 단계 및 (e) 100 사이클 후의 Ni_3Sn_4 의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 7은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 음극 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 8은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 음극 박막의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이고,

도 9는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 음극 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 10은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 음극 박막의 충방전 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

10... 기판 홀더 20... 집전체

30... 음극 40... 전해질

50... 캐소드 60... 보호막

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<15> 본 발명은 리튬 2차전지용 음극 박막 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 집전체상에 형성되는 음극 활물질층 형성 재료로서 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물(intermetallic compound)을 사용함으로써 초기 비가역 용량이 감소되고 리튬의 삽입/제거에 따른 주석의 응집 문제점이 향상되어 충방전 사이클 특성이 개선된 리튬 2차 전지의 음극 박막에 관한 것이다.

<16> 유기 전해액(organic electrolyte) 내에서 리튬 금속은 열역학적으로 불안정

하고 소위 SEI(Solid Electrolyte Interface)라고 일컬어지는 얇은 표면 피막으로 덮혀져 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 리튬 금속의 불안정성은 음극 형성 물질로서 리튬 금속을 사용하는 경우, 싸이클이 반복됨에 따라 리튬 금속이 수지상 결정(dendrite) 성장을 하게 되어 안정성이 저하되는 문제점이 있다.

<17> 리튬 이온 전지에서는 음극 형성 재료로서 흑연계 소재를 사용하며 이로써 안정성과 높은 용량 유지 특성을 확보할 수 있었다. 이와 같은 흑연계 소재를 채용한 흑연 음극은 리튬 이온의 충전 삽입 반응을 통하여 리튬을 가역적으로 저장/제거하는 것이 가능한데, 저장된 리튬 이온은 금속 상태가 아니므로 수지상 결정 성장 등과 같이 전지의 안정성에 악영향을 미치는 요소들을 배제할 수 있었다.

<18> 그러나, 흑연 음극은 리튬 금속 음극에 비하여 에너지 밀도가 약 10%에 불과하다. 이와 같이 에너지 밀도가 작다는 문제점을 해결하기 위하여 흑연에 비하여 향상된 용량 특성을 나타내는 음극 재료로서 무질서한 탄소 재료(Disordered Carbon), 질화물(nitride), 산화물(oxide) 등이 제안되었다.

<19> 주석 산화물로 대표되는 산화물계 음극은 1996년 일본 후지사(US 5618641 Y. Idota et al. ; Idota et al., 'Tin-Based Amorphous Oxide: A High Capacity Lithium-Ion Storage material', Science, 276 (1997) 1395-1397)에 의해 처음 발표된 물질로 충방전 용량이 흑연계 소재에 비해 2배 정도 크며 전위 특성 또한 기존의 대체 물질로 연구되던 재료들에 비해 비교적 좋아 많은 연구가 진행되었다.

<20> 산화물계 음극은 주석 산화물 (SnO 또는 SnO_2), 납 산화물 (PbO), 실리콘 산화물 (SiO) 등과 같이 일반적으로 리튬과 합금이 가능한 금속의 산화물로 구성된다. 이와 같은 산화물계 음극 형성 물질은 음극 활물질 전구체(anode active material precursor) 역할을 하여 리튬 이온이 금속 격자 내에 확산됨에 따라 산소 이온과 금속 이온의 분리가 일어나며 삽입된 리튬과 산소 이온의 반응을 통해 금속의 격자 내 석출이 일어난다. 이때 충방전이 가능한 활물질은 실제로 금속 산화물이 아니라 상술한 바와 같이 석출된 금속이다.

<21> 음극 형성 물질로서 주석 산화물을 사용하는 경우, 주석 금속과 리튬의 합금화 반응을 통하여 리튬의 저장 및 제거가 가능한 것으로 알려져 있다.

<22> 상기 주석 산화물 등과 같은 산화물로 된 산화물계 음극 물질은 리튬 합금 물질의 경우와 비교하여 싸이클 특성이 보다 우수한데, 그 이유는 하기 2가지로 설명할 수 있다.

<23> 첫째, 리튬 이온이 금속 격자 내에 확산됨에 따라 주석과 같이 리튬과 합금 형성이 가능한 금속이 석출된다. 그런데, 이 금속은 크기가 매우 작아서 부피 변화에 따른 활물질의 기계적 손실이 최소화될 수 있기 때문이다.

<24> 둘째, 초기 리튬 저장시 금속의 석출과 동시에 생성되는 리튬과 산소 이온 간의 반응물인 리튬 산화물(Li_2O)이 매우 고르게 분산되어 있어 부피 변화에 따른 활물질의 손상을 억제할 수 있기 때문이다.

<25> 그러나 산화물계 음극은 첫번째 충방전 과정에서 필수적으로 발생하는 리튬 이온과 산소간의 반응물인 리튬 산화물 형성 반응에 의하여 매우 큰 초기 비가

역 용량을 보이며 이로 인하여 과량의 캐소드 활물질이 요구되므로 실용화에 걸림돌이 되고 있다.

<26> 이에 산화물계 음극의 높은 용량 및 우수한 사이클 특성을 유지하면서 초기 비가역 용량을 줄이기 위하여 금속간 화합물(US 6203944 Electrode for a lithium battery, Robert L. Turner et al. ; Mao et al., 'Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries', J. Electrochem. Soc., 146(2) (1999) 405-413 ; Beaulieu et al. 'The reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying', J. Electrochem. Soc., 147(9) (2000) 3237-3241 ; Kepler et al., 'Li_xCu₆Sn₅ (0<x<13): An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries', Electrochem. Solid-State Lett., 2(7) (1999) 307-309)을 이용하거나 또는 나노 사이즈(Yang et al., 'Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium Ion Batteries', Electrochem. Solid-State Lett., 2(4) (1999) 161-163 ; Yang et al., 'Ultrafine Sn and SnSb_{0.14} Powders for Lithium Storage Materials in Lithium-Ion Batteries', J. Electrochem. Soc., 146(11) (1999) 4009-4013)의 금속 분말을 사용하는 방법이 제안되었다.

<27> 전자 방법에 대하여 보다 구체적으로 설명하면, Sn₂Fe, Cu₆Sn₅ 등과 같은 주석계 금속간 화합물은 리튬과 합금을 형성하지 않는 금속과, 리튬과의 반응성이 있는 금속사이의 금속간 화합물로 구성되며

, 주석 산화물과 달리 초기 리튬 이온의 금속 격자내 확산에 의하여 리튬 산화물(Li_2O) 형성 반응과 같은 비가역 반응이 존재하지 않으므로 초기 비가역 용량을 감소시킬 수 있었다.

<28> 그러나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 사이클 특성이 현저하게 저하된다.

<29> 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 음극 형성 물질로서 기계적 합금화(mechanical alloying)법에 따라 제조된 리튬의 삽입/탈리가 가능한 활성상(active phase) 물질과 리튬과의 반응이 일어나지 않는 비활성상(inactive phase) 물질로 된 복합 재료를 사용하는 방법이 시도되었다.

<30> 상기 활성상 물질과 비활성상 물질로 된 복합재료의 구체적인 예로서, Sn_2Fe (활성상)(active phase)과 SnFe_3C (비활성상)(inactive phase)으로 된 복합재료가 있다. 그런데 이 복합재료들은 미세 구조를 갖고 있고, 비활성상 물질을 첨가함으로써 사이클 특성은 향상되었고 부피당 에너지밀도는 크지만, 중량당 에너지밀도가 200mAh/g 미만으로 매우 작다는 문제점이 있다.

<31> 한편, 리튬 주석 합금은 도 1에 도시된 바와 같이 리튬 전극에 대하여 0.7V 이하의 비교적 낮은 작동 전압을 갖고 있고, 리튬 주석 합금 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 은 단위중량당 용량이 약 790mAh/g 으로서 리튬 흑연 화합물 LiC_6 의 경우(342mAh/g)보다 에너지 밀도가 높다.

<32> 그런데 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 리튬 주석 합금에 있어서, 리튬이 삽입/탈리됨에 따라 주석이 응집되고 응집된 주석의 부피 변화량 차이가 심해서 주석의 표면과 내부에 크랙이 발생하고 결국에는 집전체와의 전기적 접촉을 잃어서 싸이클 특성이 열화되는 문제점이 있다. 이와 같이 싸이클 특성이 열화되는 것은 첨부된 도 2로부터 확인할 수 있다.

<33> 도 2를 참조하면, 리튬-주석 합금 박막 음극 박막을 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류로 0-1.2V까지 충전 및 방전할 경우 초기 충전용량이 약 5싸이클 이후부터 급격하게 감소하기 시작하여 20 싸이클 이후에는 초기 충전용량이 거의 없으므로 싸이클 수명이 저하된다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<34> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 리튬의 삽입 및 탈리에 따른 주석의 응집 문제점이 개선된 리튬 2차 전지용 음극 박막 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

<35> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 음극 박막을 채용함으로써 충방전 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<36> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는,

<37> 집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

<38> 상기 음극 활물질층이,

- <39> 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막을 제공한다.
- <40> 상기 주석과 니켈의 금속간 화합물은 특히 Ni_3Sn_4 인 것이 바람직하다.
- <41> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하는 방법, 주석과 니켈 금속을 동시에 스퍼터링하는 방법, 주석과 니켈 금속 함유 타겟을 스퍼터링하는 방법에 의하여 상기 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법에 의하여 이루어진다.
- <42> 또한, 본 발명의 두번째 기술적 과제는 주석과 니켈 금속을 기계적 합금화법에 의하여 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 형성한 다음,
- <43> 상기 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 이용하여 전자선 증발(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조증착(ion beam assisted deposition: IBAD)방식에 따라 증착함으로써 상기 음극을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법에 의하여 이루어진다.
- <44> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 상기 음극을 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지에 의하여 이루어진다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 의하면, 상기 리튬 2차 전지는 특히 리튬 박막 전지인 것이 바람직하다.
- <45> 리튬-주석 합금은 리튬 전극에 대해 0~0.7V 정도의 비교적 낮은 작동 전압을 가지며, 리튬-주석 합금($\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$: 790 mAh/g)의 경우 리튬 흑연(LiC_6): 342 mAh/g) 음극보다 높은 에너지밀도를 가진다. 그런데, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 리튬-주석 합금에 있어서, 리튬이 삽입/탈리됨에 따라 주석이 응집되고,

응집된 주석의 부피 변화량이 차이가 심해서 주석의 표면과 내부에 크랙(crack)이 발생하고, 결국에는 집전체(current collector)와의 전기적 접촉을 잃어서 사이클 특성의 열화를 일으킨다는 문제점이 있다.

<46> 본 발명에서는 이와 같은 주석이 갖고 있는 단점 즉, 주석의 부피 팽창에 따른 응력을 완화시키기 위해 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 사용함으로써 구조적 안정성을 향상시켜 사이클 특성을 향상시키는데 그 특징이 있다.

<47> 여기서 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물(Ni_3Sn_4)은 종래의 리튬-주석 합금과 달리 리튬과의 반응 활물질인 주석과 리튬과의 반응성이 없는 니켈 금속간의 화합물로 산화물의 산소 이온과 같이 격자 내로 확산되어 들어온 리튬 이온과의 화합물 형성 반응이 일어나지 않음으로써 초기 비가역 용량이 거의 없게 된다.

<48> 이때 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

<49> 상술한 주석과 니켈 금속간 화합물 박막을 형성하는 방법은 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명에서는 하기 방법들을 사용할 수 있다.

<50> 첫번째 방법은 주석과, 니켈 금속을 동시 스퍼터링(Co-sputtering)법에 의하여 증착하는 방법이다.

<51> 이 방법에 의하면 주석 타겟과 니켈 금속 타겟을 별도로 준비하고, 이를 동시에 스퍼터링하여 증착한다. 이와 같이 동시 스퍼터링법에 따라 주석-니켈 금속 금속간 화합물 단일층을 형성하고 단일층내에서의 주석과 니켈 금속의 함량은

주석 타겟 및 니켈 금속 타겟에 인가되는 에너지원 전력을 소정범위로 제어함으로써 조절가능하다.

<52> 두번째 방법은 주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하는 방법이 있다. 이 방법에 의하면 주석 타겟과 니켈 금속 타겟을 서로 대칭성을 갖도록 배치하여 스퍼터링하며, 주석과 금속의 조성은 금속 타겟의 숫자를 제어함으로써 조절가능하다.

<53> 세번째 방법은, 먼저 주석-니켈 금속 합금 타겟을 만들고 이를 이용하여 스퍼터링하는 방법이다, 여기에서 주석과 니켈의 금속간 화합물 박막의 조성은 주석 니켈 금속 합금 타겟에서의 주석과 니켈 금속의 혼합비로 조절가능하다.

<54> 네번째 방법은, 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법을 이용한 방법이다.

<55> 먼저 주석과 니켈 금속 분말을 이용하여 기계적 합금화(mechanical alloying) 법에 따라 이에 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원(evaporation source)을 제조한다.

<56> 그 후, 상기 증착원을 이용하여 이를 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition: IBAD)에 따라 증착하여 주석-니켈 금속간 화합물 박막을 제조한다. 이 때 주석-니켈 금속간 화합물 증착원에 아르곤 이온을 가속시킴으로써 금속 원자들의 이동도를 증가시키거나 주석 금속 박막의 표면 상태를 변화시킬 수 있다. 그리고 금속-니켈 금속간 화합물 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량을 조절하여 변화시킬 수 있으며 증착된 박

막의 결정성 및 미세구조는 아르곤 이온의 유량 및 가속전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

<57> 상기 주석-니켈 금속간 화합물로는 Ni_3Sn_4 인 것이 구조적 안정성 면에서 특히 바람직하다. 상기 금속간 화합물 Ni_3Sn_4 는 종래의 리튬-주석 합금과는 달리, 리튬과의 반응 활물질인 주석과, 리튬과의 반응성이 없는 니켈 금속간의 화합물로서 산화물의 산소 이온과 같이 금속 격자내로 확산되어 들어오는 리튬 이온과의 화합물 형성 반응이 일어나지 않음으로써 초기 비가역 용량이 거의 없어지게 된다.

<58> 상기 Ni_3Sn_4 금속간 화합물을 이용하여 박막을 제조하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

<59> 먼저, 주석과 니켈을 기계적 합금화법에 의하여 주석 니켈 금속간 화합물 Ni_3Sn_4 증착원을 만든다. 여기서 기계적 합금화법에 따라 Ni_3Sn_4 증착원을 제조하는 과정을 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

<60> 주석과 니켈을 소정 혼합 몰비로 혼합한 다음, 이를 소정 입자 이하로 분쇄하고, 이를 열처리함으로써 Ni_3Sn_4 증착원이 얻어진다. 이때 열처리 온도는 Ni_3Sn_4 결정성과 밀접한 관련이 있고, 300°C 내지 550°C 인 것이 바람직하다. 만약 열처리 온도가 300°C 이하인 경우에는 Ni_3Sn_4 의 결정성이 약하여 충방전 과정에서 Ni_3Sn_4 결정 구조를 유지하지 못하여 사이클 특성이 저하되는 문제점이 있고, 상기 범위 이상인 경우에는 열처리 과정 중에 입자(grain)의 크기가 증가하여 리튬 삽입/탈리 과정의 호스트로 작용할 수 있는 결정립계(grain boundary)의 분율이 감소하여 용량이 저하되는 문제점이 있다.

<61> 그 후, 상기 Ni_3Sn_4 증착원을 이용하여 전자선 증발법(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition: IBAD)을 이용하여 주석 니켈 금속간 화합물 Ni_3Sn_4 박막을 만든다.

<62> 도 3은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 리튬 박막 전지의 구조를 나타낸 단면도이다.

<63> 이를 참조하면, 박막 전지는 기본적으로 기판 홀더(10)에 백금으로 이루어진 집전체(20)가 배치되며, 상기 집전체(20)상에 캐소드(50), 전해질(40) 및 애노드(30)가 박막 형태로 순차적으로 적층된 구조를 구비하고 있다. 그리고 상기 애노드(30)의 상부에는 박막 전지의 내부와 외부를 차단하여 보호하기 위한 보호막(60)이 증착되어 있다.

<64> 이와 같은 구조를 갖는 박막 전지에서 상기 캐소드(50)는 리튬코발트산화물(LiCoO_2), 리튬망간산화물(LiMn_2O_4), 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 등과 같은 리튬 복합 산화물을 포함하고 있고, 전해질(40)은 리튬 이온 전도성 물질인 Lipon으로 이루어져 있고, 상기 보호막 (60)은 패릴렌(Parylene)으로 이루어져 있다. 여기서 Lipon은 리튬 포스포러스 옥시나이트라이드(lithium phosphorus oxynitride)를 나타낸다.

<65> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<66> 실시예 1

<67> 주석(Sn)과 니켈(Ni) 분말을 몰 비율 4:3으로 혼합한 후 하기 기계적 합금
화법에 의하여 주석-니켈 금속간 화합물 Ni_3Sn_4 를 제조하였다.

<68> 주석과 니켈 분말을 4:3 몰 비로 칭량한 다음, 마노 유발(agate mortar)에
서 잘 혼합하고 이를 진동형 볼 밀을 사용하여 약 750rpm의 회전속도로 10시간
동안 볼 밀링하였다. 볼 밀링이 끝난 후, 350℃ 및 500℃에서 1시간 동안 열처리
하여 Ni_3Sn_4 금속간 화합물을 제조하였으며, 상기 Ni_3Sn_4 의 X선 회절 분석 결과는
도 4에 나타난 바와 같다. 도 4의 (a)를 참조하여, 주석과 니켈 분말 혼합물을
10시간 동안 기계적 밀링(mechanical milling) 하는 경우, 기계적 합금화법으로
합성된 물질은 출발 물질인 주석과 니켈은 존재하지 않고 Ni_3Sn_4 만이 존재한다
는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 도 4의 (b) 및 (c)에서 알 수 있듯이, 열처리
온도가 350℃, 500℃로 증가하면서 Ni_3Sn_4 의 결정성이 증가하는 것을 볼 수 있
었다.

<69> 한편, 상기 과정에 따라 얻어진 Ni_3Sn_4 화합물들의 전기화학적 특성을 측정
하기 위하여 리튬 메탈을 상대 전극 및 기준 전극으로 하고, 전해액으로서 에틸
렌 카보네이트(EC)와 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매 중에 녹아 있는 1M
 LiPF_6 을 사용하여 리튬 2차 전지를 제조하였다. 상기 과정에 따라 제조된 리튬 2
차 전지의 싸이클 특성을 조사하였고, 그 결과는 도 5에 나타난 바와 같다. 여기
서 싸이클 특성은 0.2 mA/cm²의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류
방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다.

<70> 도 5를 참조하여 볼 때, Ni_3Sn_4 화합물의 결정성이 우수할수록 충방전 용량은 감소하지만 사이클 특성이 매우 향상된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 상기 Ni_3Sn_4 분말들의 충방전 용량은 밀링 후 열처리에 따른 분말 내부의 결정입계 (grain boundary)의 부피 분율과 비례하였으며, 반복적인 리튬의 삽입과 탈리 과정에서 결정성이 우수한 Ni_3Sn_4 의 경우는 용량 감소가 나타나지 않았다. 이러한 사실로부터 볼 때, Ni_3Sn_4 의 결정입계로 리튬이 삽입/탈리되는 것으로 보인다. 이 때 리튬과 NNi_3Sn_4 의 결정립(grain)들이 리튬 삽입의 호스트로 작용하여 부피 팽창을 억제하여 사이클 특성이 우수하게 유지할 수 있는 것이다.

<71> 도 6은 주석과 니켈 분말을 10시간 동안 밀링한 후 500°C 에서 1시간 동안 열처리하여 제조된 Ni_3Sn_4 분말에 있어서, 충방전 과정을 거친 경우의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 이 X선 회절 분석 결과로부터 Ni_3Sn_4 분말에서 리튬이 전기화학적으로 삽입 및 탈리되는 과정에서의 구조 변화를 살펴볼 수 있다.

<72> 도 6을 참조하면, (a) 초기 상태에서 (b) 0.25V 충전 및 (c) 0.05V 충전하여 리튬을 삽입한 후 이를 다시 (d) 1.2V 방전을 실시하여 리튬을 탈리시킨 후에도 Ni_3Sn_4 의 결정성을 유지하고 있으며, 위의 과정을 (e) 100회 반복한 후에도 어떠한 회절 패턴의 변화도 관찰되지 않았다.

<73> 현재까지 보고된 주석계 금속간 화합물에 있어서는 리튬이 삽입되면서 상 변화를 일으켜 리튬 이온의 확산에 의해 주석(Sn)과 상대 금속이 석출되고 리튬 이온은 주석과 반응하여 리튬-주석(Li-Sn) 합금 상을 형성한다. 이러한 반응에 의해 형성된 주석과 상대 금속이 매우 작은 크기로, 고르게 분포되어 주석 금속 대비 향상된 사이클 특성을 보이거나, 이러한 주석계 금속간 화합물은 반복적인 리

튴 이온의 삽입과 탈리에 따라 주석의 응집이 일어나 주석 금속과 마찬가지로 부피 변화에 의한 활물질의 기계적 손상이 심화되어 싸이클 특성이 악화된다.

<74> 반면에 본 발명의 Ni_3Sn_4 구조에서는 도 6에서 보듯이 리튬의 삽입 과정에서도 주석(Sn)에 해당하는 피크가 관찰되지 않아 기존에 보고된 주석계 금속간 화합물에서 발생하는 상 변화가 일어나지 않고 Ni_3Sn_4 결정 구조가 유지되어 싸이클 특성이 매우 향상되게 된다는 것을 알 수 있었다.

<75> 상기 Ni_3Sn_4 금속간 화합물은 도 5에서 보듯이 중량당 용량이 약 100mAh/g 정도로 나타나 벌크형 전지의 음극 활물질로 적용하기에는 부적합하지만, 밀도 (8.42 g/cm³)가 크기 때문에 부피당 용량이 중요시되는 박막 전지에 있어서는 싸이클 특성이 우수하다는 점을 고려하여 적합한 음극 활물질로 판단된다. 또한, 도 3에서 보듯이 리튬의 삽입과 탈리에 따른 격자 상수의 변화가 거의 없어 리튬의 삽입 과정에서의 부피 변화가 크지 않을 것으로 보여 전극/전해질 및 전극/집전체 박막과의 기계적 안정성이 강하게 요구되는 박막 전지의 음극 물질로 매우 적합한 것으로 나타났다.

<76> 실시예 2

<77> 상기 실시예 1에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 분말을 증착원으로 사용하여 전자선 증발법(e-beam evaporation)과 이온선 보조 증착법(ion beam assisted deposition, IBAD)으로 Ni_3Sn_4 박막을 증착하였다.

<78> 전자선 증발법 및 이온선 보조 증착법으로 증착한 박막의 X선 회절 분석 결

과는 도 7에 나타난 바와 같다. 상기 방법으로 제조된 Ni_3Sn_4 분말을 사용하여 초기 진공을 2×10^{-6} torr까지 배기한 후 아르곤 가스를 유입하여 작업 압력을 2×10^{-5} torr로 유지하였다. 전자선 가속 전압 5.7kV 및 20mA의 전자선 전류를 10분과 20분 동안 조사하여 각각 640Å(도 7(a)) 및 920Å(도 7(b)) 두께의 박막을 증착하였다. 또한, 상기의 조건에서 아르곤 이온 가속 전압 100 keV, 이온선 전류 20 mA의 조건에서 20분 동안 증착하여 1500Å 두께의 박막을 제조하였다.

<79> 도 7을 참조하면, 전자선 증발 증착 시간이 길어지거나 이온선이 기판에 조사된 경우에 약 30° 부근에서 회절 피크가 관찰되었다. 이 회절 피크는 준안정상인 NiSn 으로부터 회절된 것으로 보인다.

<80> 상기 과정에 따라 제조된 Ni_3Sn_4 음극 박막의 충방전 사이클 특성을 도 8에 나타내었다.

<81> 도 8을 참조하면, (a)는 전자선을 20분 조사한 경우에 대한 것이고, (b)는 전자선을 10분 조사한 경우에 대한 것으로서, (b)의 경우는 결정성이 보다 우수하며, 사이클 특성이 (a)의 경우보다 향상되었지만, 도 5의 결정성이 우수한 Ni_3Sn_4 분말의 경우의 사이클 특성에는 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터 화학양론적인 함량에 따른 Ni_3Sn_4 분말을 증착원으로 사용할 경우에는 증착된 박막의 조성을 제어하기가 어려운 것으로 보인다.

<82> 반면에, 도 7의 (c)에서 보듯이 이온선 보조 증착(IBAD) 방법을 이용하여 증착하면 가속된 이온선 조사조건을 적절하게 제어하여 기판에 증착되는 원자들

과 충돌하면서 원자들의 이동도 및 반응성을 증가시킴으로써 상온에서도 결정질
의 Ni_3Sn_4 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

<83> 상술한 바와 같은 화학양론적인 함량에 따른 Ni_3Sn_4 분말을 증착원으로 사용할 경우 니켈과 주석의 증기압(vapor pressure) 및 휘발(volatile) 정도가 달라 증착원과 같은 조성의 박막을 얻기 힘든 문제점을 해결하기 위하여 주석(Sn)과 니켈(Ni)을 각각 증착원으로 사용하여 전자빔을 동시에 집속하여 증착함으로써 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 조성 제어를 보다 용이하게 하고자 하였다. 이 때 주석(Sn)과 니켈(Ni) 증착원에 동시에 아르곤(Ar) 이온을 가속시켜 기판에 조사함으로써 증착 원자들의 이동도를 증가시키거나 박막의 표면상태를 변화시킬 수 있으며, 박막의 조성은 전자빔의 전자 유량(flux)을 조절하여 변화시킬 수 있으며, 증착된 박막의 결정성 및 미세구조는 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)와 가속 전압을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

<84> 먼저 초기 진공을 2×10^{-6} torr 까지 배기한 후 아르곤 가스를 유입하여 작업 압력을 2×10^{-5} torr로 유지하였다. 그 후 전자선 가속 전압 5.7kV의 조건에서 주석 및 니켈에 전자선 전류를 각각 약 110mA 및 75mA를 인가하여 두께 약 950 Å의 박막을 증착하였다. 상기 과정에 따라 제조된 박막의 X선 회절 분석 결과 도 9의 (b)와 같고, 도 9의 (a)는 Si/SiO₂ 기판에 대한 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 9의 (b)에서 보듯이 약 28°부근에서 회절 피크가 관찰되었는데, 이로부터 상기 박막은 Ni_3Sn_2 박막으로 판단된다.

<85> 그리고 상기 과정에 따라 제조된 박막의 충방전 사이클 시험 결과를 도 10에 나타내었다. 여기서 사이클 특성은 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 리튬에 대해 0~1.2V 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하는 방법에 따라 평가하였다.

<86> 도 10으로부터 알 수 있듯이, 매우 작은 용량을 나타내고 있는데 이는 Ni_3Sn_2 결정질의 음극이 전기화학적으로 활성이 매우 작기 때문이다.

<87> 그러나, 상술한 바와 같이 전자빔의 유량(flux) 및 아르곤(Ar) 이온의 유량(flux)과 가속 전압을 변화시킴으로써 박막의 조성, 결정성 및 미세구조를 변화시킨다면 상온에서 Ni_3Sn_4 박막을 증착할 수 있음을 보여 주고 있다.

【발명의 효과】

<88> 본 발명의 음극 박막은 충방전 과정에서 발생하는 주석의 부피 팽창 및 수축을 억제하여 사이클 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 따라서, 이 음극 박막을 채용하면 전극과 전해질 계면의 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 크게 개선되어 수명 특성이 향상된 리튬 2차 전지를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

집전체와 그 상부에 형성된 음극 활물질층을 구비하고 있는 리튬 2차 전지용 음극 박막에 있어서,

상기 음극 활물질층이,

주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물이 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막.

【청구항 3】

주석과 니켈 금속을 모자이크 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법.

【청구항 4】

주석과 니켈 금속을 동시에 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법.

【청구항 5】

주석과 니켈 금속 함유 타겟을 스퍼터링하여 제1항 내지 제2항중 어느 한 항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

【청구항 6】

주석과 니켈 금속을 기계적 합금화법에 의하여 대응하는 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 형성한 다음, 상기 주석-니켈 금속간 화합물 증착원을 이용하여 전자선 증발(e-beam evaporation) 및/또는 이온선 보조증착(ion beam assisted deposition: IBAD)방식에 따라 증착함으로써 제1항의 음극 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 주석(Sn)과 니켈(Ni)의 금속간 화합물은 Ni_3Sn_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 음극 박막의 제조방법.

【청구항 8】

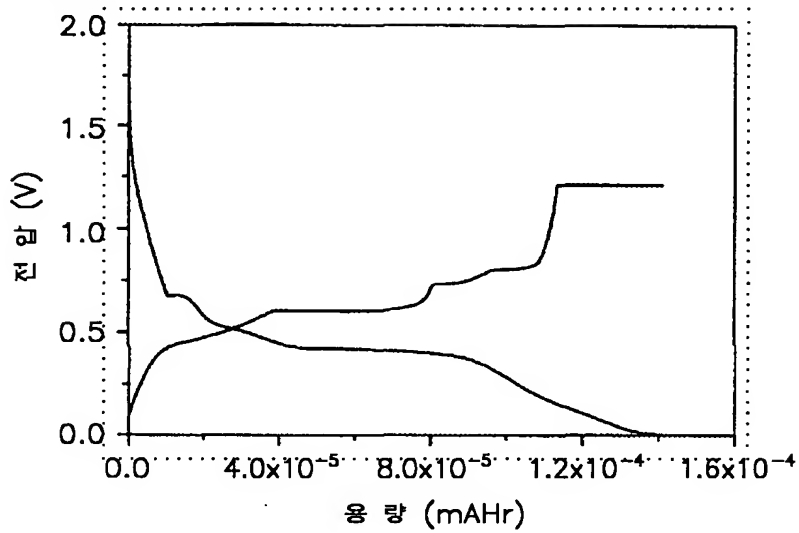
제1항 내지 제2항중 어느 한 항에 따른 음극 박막을 채용하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【청구항 9】

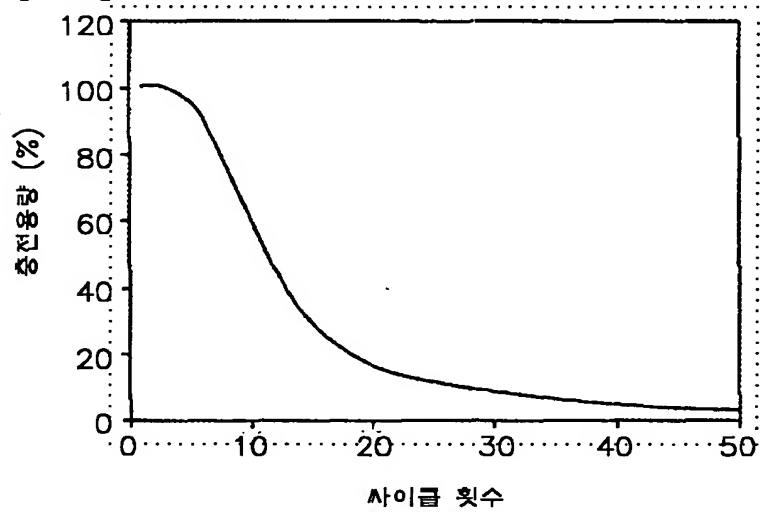
제8항에 있어서, 박막 전지 형태인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

【도면】

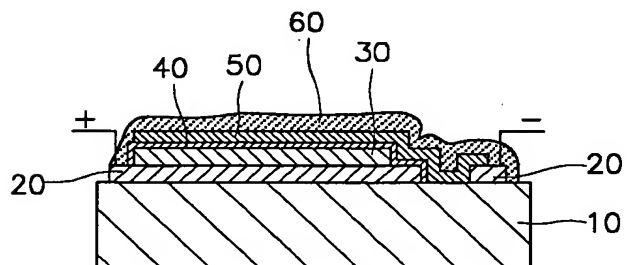
【도 1】



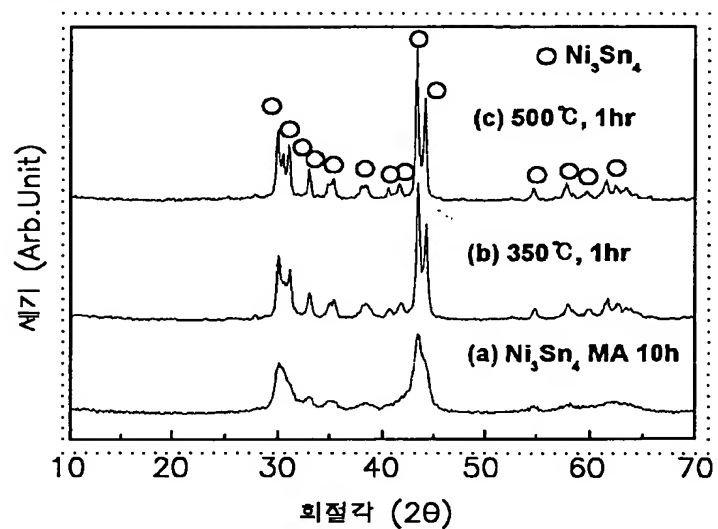
【도 2】



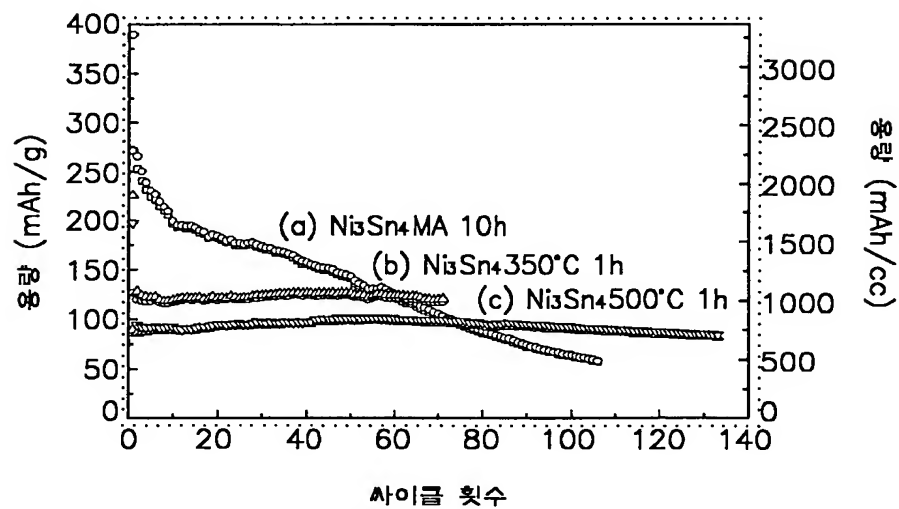
【도 3】



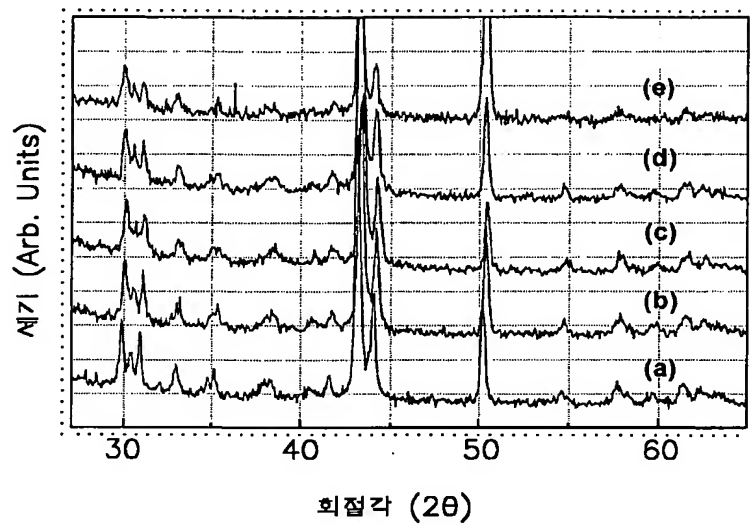
【도 4】



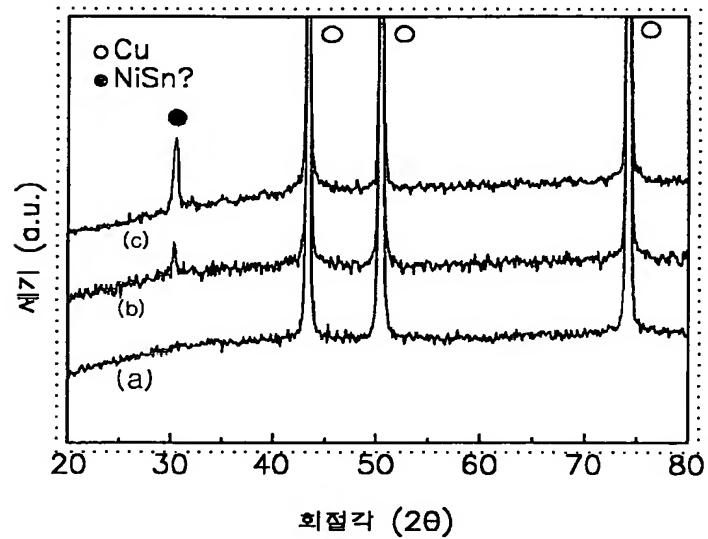
【도 5】



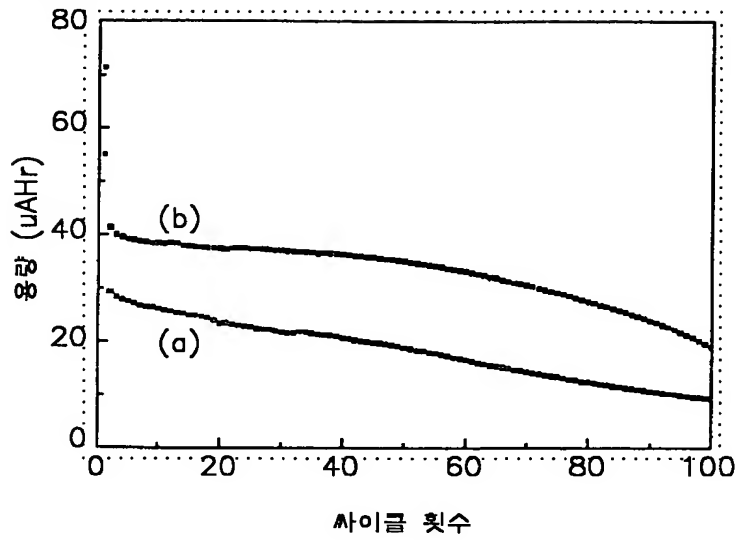
【도 6】



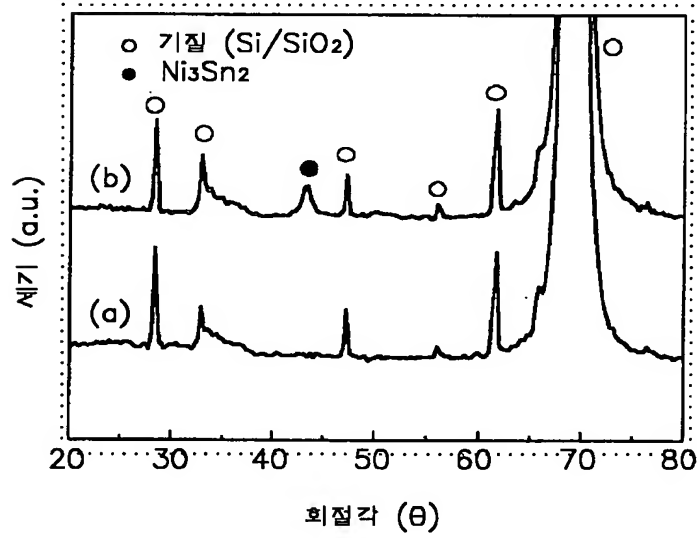
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

